

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

表面電漿共振材料之開發及應用

The Development and Application Design of
Surface Plasmon Resonance Active Material

The seal of Tsinghua University is a circular emblem. It features a gear-like outer border. Inside, there is a stylized representation of a building or a bridge. At the bottom of the seal, the year '1896' is inscribed. The text '研 究 生： 林秉萱' is overlaid on the lower part of the seal.

研 究 生： 林秉萱

指導教授：韋光華 博士

中 華 民 國 九 十 八 年 七 月

表面電漿共振材料之開發及應用

**The development and application design of Surface Plasmon
Resonance active material**

研 究 生： 林秉萱

Student : Ping-Hsuan Lin

指導教授： 韋光華 博士

Advisor : Dr. Kung-Hwa Wei



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineer

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Materials Science and Engineering

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

摘要

本篇論文主旨為運用化學合成方式製備具有表面電漿共振特性的銀奈米薄片，並探討其共振波長與材料結構。接著，研究材料排列之方法及能量轉移之特性。最後，探討表面電漿共振效應運用於光伏特偵測器元件之效能。

我們運用水相溶液合成方式製備銀奈米薄片。藉由改變 NaAOT 的量、反應時間、Citrate Acid 反應量，以及 age time 成功調控銀奈米材料之結構形狀與大小，進而改變的表面電漿共振波長特性。本實驗發現，銀奈米材料之表面電漿共振波長可從 690nm 調控至 1400nm 近紅外光範圍。藉由改變反應條件，形狀可由圓盤狀、三角薄片至六角薄片。每片六角形薄片為面心立方的單晶結構，薄片朝上的面為(111)晶面。

接著，在排列銀奈米薄片於固態基材這方面的研究，我們運用 Interfacial Entrapment Method 製備出較為規則排列的薄層。藉由 PL 觀察到銀薄層能成功轉移能量至導電高分子 P3HT。另外，運用 UV-vis 及 XRD 觀察不同退火條件對於材料的影響，發現提高退火溫度及延長退火時間都會漸漸的改變材料的結構。最後，我們將上述薄層結合導電高分子 P3HT 以及碳六十衍生物 PCBM，製備光伏特偵測器元件，以提升元件之響應度。

本實驗提供一快速、低成本的方式有效增強光能的運用，未來在光電元件、感測器、光學、磁性光學資料存取等領域皆能有運用的空間。

Abstract

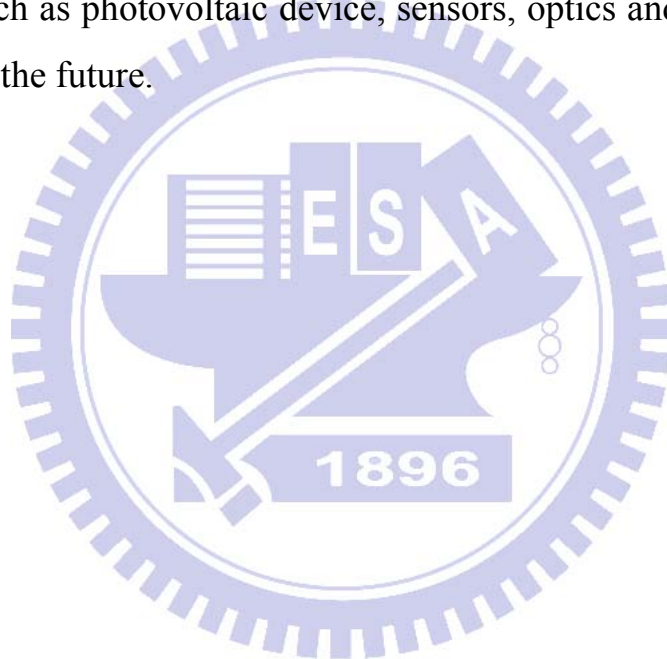
In this thesis we aimed to explore the resonance wavelength and the structure of silver nanoplates, which surface plasmon resonance is one of the distinguished characteristics, by utilizing the chemical synthesis method of aqueous solution. Next, we studied the approaches of silver alignment and its quality of energy transformation. At the end, we examined the performance of how plasmon-active material works with the photovoltaic device.

Conducting an eco-friendly experiment method, we choose aqueous solution method to synthesize silver nanoplates. By altering the quantity and the reaction time of NaAOT, the quantity of citric acid, and the duration of age time, the shapes and the sizes of silver nanoplates will change and which foster surface plasmon resonance transformation. From this experiment we can observe that the wavelength of surface plasmon resonance could be adjusted from 690 nm up to near infrared rays' range 1400nm. The shapes of silver nanoplates gradually deformed from round, triangle to hexagon under different levels of reaction conditions. Each hexagonal nanoplate was single crystal with face centered cubic structure and (111) top crystal face.

As to the silver nanoplates alignment on solid substrate, we adopted Interfacial Entrapment Method to produce relatively regular alignment. Under photoluminescence measurement, energy transferring from silver film to conductive polymer P3HT was observed. In addition, annealing

effect of nanoplates was found by exercising UV-vis and XRD. Under the condition of high temperature and long annealing period, the structure of nanoplates will eventually be destroyed. Therefore, we combined nanoplates with the mixture of conductive polymer P3HT and PCBM to make photovoltaic device in sense of improving the responsivity of both P3HT and PCBM.

This experiment provided a convenient option to augment solar energy application, such as photovoltaic device, sensors, optics and magneto-optic data storage in the future.



誌謝

能夠有幸來到新竹這個結合設備科技、青山綠水、人文古蹟的美麗城市求學，讓我的人生又寫下了精采的一頁。而交通大學在眾前賢的努力下，提供莘莘學子的食衣住行照顧與圖書設備課程資源都有過之而無不及，讓學生非常安心的在此求學，在這裡至上誠摯的謝意。今日學生以交大為榮，願來日有機會交大以學生為榮。

特別要誠摯感謝我的碩士班指導老師同時也是交大材料系系主任的韋光華 教授，給學生這個機會來到此實驗室，在實驗上提供充裕的資源，鼓勵學生學習許多儀器設備，並且讓學生發揮自我思考與研究的空間。除此之外，交大材料系的劉增豐 教授、朝春光 教授、劉典謨 教授、朱英豪 教授，以及潘扶民 教授所各自展現的師表模範及專業知識讓學生獲益良多，相信交大材料系定能與日俱進。口試委員韋光華 教授、裘性天 教授、黃華宗 教授、徐雍瑩 教授謝謝您們給予學生在研究上專業的建議與指導，在此對上述教授表達謝意與敬意。

實驗室的郭芝吟學姐謝謝您兩年來的指導。黃清茂學長、張耀德學長、邱茂源學長、王旭生學長、陳冠宇學長、許碩麟學長、袁茂川學長、張育堂學長、陳家閔學長、蘇明鑫學長、許昌隆學長、江建民學長、余璨丞學長，謝謝您們在實驗上以及課業上的輔助與幫忙，提攜與鼓勵。同學陳璽夷、藍上哲及吳宗諭，很高興認識您們，一起求學、做研究，一同成長。學妹許毓倩、林慧妮，學弟林柏宇、吳曜璿，很高興能一起成為實驗室的夥伴，相信你們未來一定可以表現得很好。還有實驗室及系辦的助理們，謝謝你們的協助與支持。貴儀賴樹

琴先生、王玲詠學長、蔡浩然學長、王皓仰學長、陳偉達學長、黃賀昌學長，很謝謝你們的幫忙與協助；大學的好朋友，小蔥、艷如、阿億、Murphy、可樂、狗弟、Jimmy，感恩有機會一起到新竹求學，互相鼓勵與照顧，像是老友又像家人；伙食團的各前賢們，貝禎、建碩、多多、怡君、黎樺學姊、曉萍學姊、珈合學姊、哲榮學長、華竣學長等，感謝天恩施德能有緣相聚，體驗人生。

僅以本文獻給親愛的爸爸、媽媽、弟弟及榮軒，在求學期間精神上與生活上的協助與支持。祝福大家！



目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XII
第一章、序論.....	1
1-1、表面電漿共振介紹.....	1
1-2、銀奈米材料表面電漿共振特性回顧.....	5
1-3、銀奈米材料發展回顧.....	7
1-4、奈米薄片製備薄膜發展回顧.....	9
1-5、光伏特偵測器原件介紹.....	17
1-6、高分子-無機奈米材料光伏特原件回顧.....	21
第二章、實驗.....	24
2-1、動機.....	24
2-2、架構.....	25
2-3、藥品.....	26

2-4、儀器	28
2-5、方法	31
2-5.1、銀奈米結構材料製備與純化	31
2-5.2、銀奈米結構材料以單層規則排列之製備	32
2-5.3、光電元件之製備與量測	33
第三章、結果討論	34
3-1、銀奈米結構合成機制探討	34
3-2、銀奈米結構材料特性鑑定	37
3-3、銀奈米結構材料排列機制探討	52
3-4、銀奈米結構材料排列特性鑑定	57
3-5、退火對於銀奈米結構材料影響探討	62
3-6、光伏特偵測器原件設計	69
第四章、結論	76
參考文獻	78

圖目錄

圖 1-1-1、表面電漿共振在金屬和介電質介面結合電磁波與表面電荷的特性.....	2
圖 1-1-2、金屬奈米球激發電漿子振盪示意圖	3
圖 1-1-3、不同幾何形狀之奈米金屬結構其侷域性表面電漿共振之電場強度分佈圖	4
圖1-2-1、銀奈米材料運用nanosphere lithography製備，大小形狀改變影響局域性表面電將共振波長之UV-vis測量結果.....	5
圖 1-4-1、運用調控揮發方式成膜之示意圖	10
圖 1-4-2、奈米結構運用調控揮發方式緊密排列的實驗結果.....	10
圖 1-4-3、官能基修飾金奈米粒子表面達到自組裝排列示意圖	11
圖 1-4-4、自組裝規則排列的銀奈米粒子 TEM 測量圖	12
圖 1-4-5、銀奈米結構經由 LB assembly 形成的超晶格結構.....	13
圖 1-4-6、表面壓調控銀奈米材料之單層膜排列	14
圖 1-4-7、加入皇冠分子後銀奈米材料集中到介面形成薄膜.....	15
圖 1-4-8、藉由 TEM 觀察到的介面侷限法形成的薄層	16
圖 1-5-1、為不同半導體材料的光吸收係數 α 對入射波長的關係.....	18
圖 1-5-2、為光伏特偵測器響應度對入射波長之關係.....	19

圖 1-6-1、不同共軛高分子與 PCBM 材料之結構.....	21
圖 1-6-2、不同共軛高分子材料與其性質	22
圖 3-2-1、改變 NaAOT 的量之銀奈米薄片 UV-vis 測量結果	37
圖 3-2-2、改變 NaAOT 的量之銀奈米薄片 SEM 形貌觀察.....	38
圖 3-2-3、改變 NaAOT 反應時間之銀奈米薄片 UV-vis 測量結果	39
圖 3-2-4、為運用 SEM 觀察改變 NaAOT 的反應時間所得到的銀奈米薄片形貌.....	40
圖 3-2-5、改變 Citrate acid 的量之銀奈米薄片 UV-vis 測量結果.....	41
圖 3-2-6、SEM 觀察改變 Citrate acid 的反應時間所得到的銀奈米薄片形貌.....	42
圖 3-2-7、改變 Age Time 銀奈米薄片之 UV-vis 測量結果	43
圖 3-2-8、銀奈米薄片之 TEM 影像圖.....	45
圖 3-2-9、銀奈米微粒之 SEM 影像圖	47
圖 3-2-10、銀奈米粒子之 UV-vis 測量結果	48
圖 3-2-11、奈米銀薄片與粒子兩種結構之 X 光繞射結果	49
圖 3-2-12、奈米銀薄片結構之 TEM 繞射結果	51
圖 3-2-13、銀奈米薄片 AFM 量測結果	51
圖 3-3-1、運用物理的沉積方式，將銀奈米薄片成膜之 SEM 影像圖 ..	52

圖 3-3-2、運用官能基改質基材的方式，將銀奈米薄片成膜之 SEM 影像圖	53
圖 3-3-3、[18]crown-6 分子在不同極性溶液中的結構行為	54
圖 3-3-4、運用 Interfacial Entrapment Method 將銀奈米薄片形成薄層結構之 SEM 影像圖	55
圖 3-3-5、運用 Interfacial Entrapment Method 將銀奈米薄片形成薄層結構之接觸式 AFM 測量結果	56
圖 3-4-1、不同濃度銀奈米薄片在形成固態薄膜後的 UV-vis 吸收波長相比較	58
圖 3-4-2、螢光放光的量測結果	59
圖 3-4-3、SEM cross section 觀察 P3HT 在附著上銀薄層之厚度	61
圖 3-5-1、銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火溫度，固定退火時間觀察其 SEM 結果	63
圖 3-5-2、銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火溫度，固定退火時間觀察其 UV-vis 結果	64
圖 3-5-3、銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火溫度，固定退火時間觀察其 XRD 結果	65
圖 3-5-4、銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火時間，固定退火溫度觀	

察其結果.....	66
圖 3-5-5、銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火溫度，固定退火時間觀察其 UV-vis 結果	67
圖 3-5-6、銀奈米薄片形成的薄膜藉由改變退火溫度，固定退火時間觀察其 XRD 結果	68
圖 3-6-1、元件設計結構與能帶圖	69
圖 3-6-2、未經過退火元件的電壓電流圖	70
圖 3-6-3、針對光偵測器之 Responsivity 做圖	71
圖 3-6-4、未經過退火元件的電壓電流圖	71
圖 3-6-5、退火條件 100°C 15min 下之元件的電壓電流圖	73
圖 3-6-6、針對光偵測器之 Responsivity 做圖探討	74
圖 3-6-7、退火條件 100°C 15min 下之元件的電壓電流圖	75

表目錄

表 3-4-1、積分螢光放光的面積結果.....	60
表 3-6-1、未經退火元件的太陽能電池特性.....	72
表 3-6-2、退火條件 100°C 15min 下之元件的太陽能電池特性.....	75



第一章

序論

1-1、表面電漿共振介紹

表面電漿子 (surface plasmon) 的研究從物理學，化學，材料科學，生醫科學等，許多不同領域的科學研究中受到高度重視。而近期表面電漿子研究再度蔚為風潮的主要原因，是由於許多材料在奈米尺度下其結構及特性上有許多嶄新的發現，造就表面電漿子的性質顯現出不同於以往的現象，運用這些性質可針對不同的應用加以設計[1]。舉例來說，表面電漿子共振 (surface plasmon resonance) 的高靈敏度，被廣泛利用於化學、生物感測 (bio-sensors) [2]、太陽能電池 (solar cell) [3]、光學 (optics)、磁性光學資料存取 (magneto-optic data storage) 等領域 [4]。

西元1950年R.H. Ritchie率先發表了表面電漿子領域的研究成果 [5]。表面電漿子是存於導體，通常是金屬，與介電質介面上的表面電磁波，藉由光波與導體表面的自由電子交互作用而形成[6,7]。在這個交互作用中，自由電子將受到光波的震盪而產生相對應的共振。在表面電荷與光的電磁波構成的共振作用下，材料將產生其獨特的性質。表面電漿共振會侷限在金屬表面附近，形成高度增強的近場 (highly enhanced near-field) 如圖1-1-1 [8]。這表面增強的特性已經被利用於各類表面光譜的測量上，例如表面增強拉曼光譜學 (surface-enhanced spectroscopy, SERS) [9]、光激發放光 (PL) 光譜光強度 (quantum yield) 增強[10]。

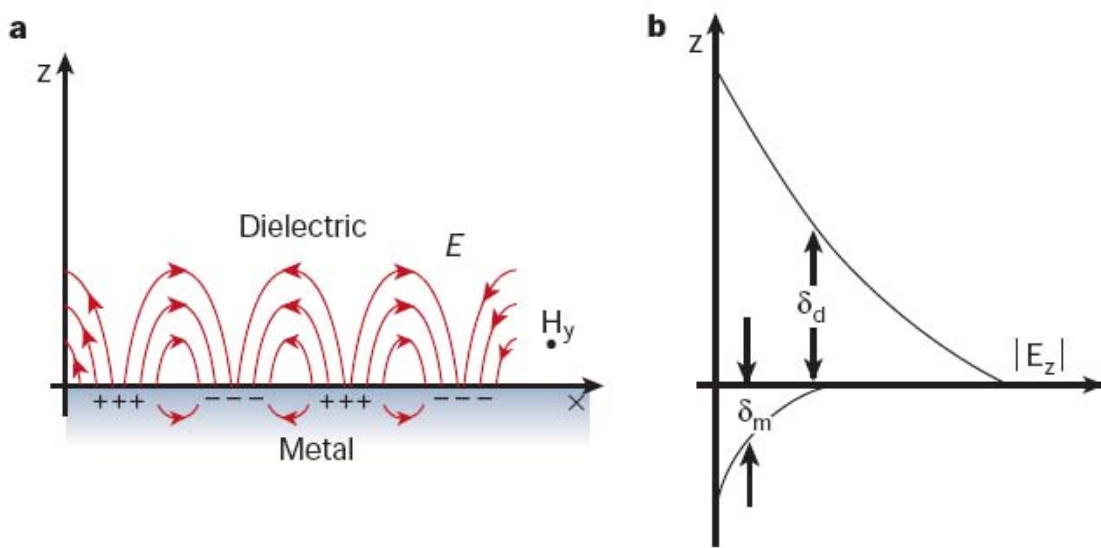


圖1-1-1 表面電漿共振在金屬和介電質介面具有結合電磁波與表面電荷的特性，如 (a) 電荷密度在金屬表面上，發生集體式電偶極震盪的電場 (E) 磁場 (H_y) 示意圖。(b) 電場離開介面會呈指數函數衰減， δ_d 為 decay length of the field。 δ_m 為 decay length into the metal。電場在金屬內部衰減率要比在介電物質來得大。

除了在金屬平面上會產生表面電漿子，另外，在金屬奈米粒子表面也會產生所謂的局域化表面電漿子（localized surface plasmon）如圖1-1-2 [11]。考慮一遠比入射光波長 λ 要小的圓球形金屬奈米粒子，因為奈米粒子非常小，當它受到入射光的照射後，奈米粒子上的導電電子團會受到入射電場的影響發生集體振盪的現象，我們稱之為奈米粒子的電漿子現象（particle plasmon）。由於這樣的振盪行為發生在非常小的奈米粒子上，我們也稱之為局域化表面電漿子。

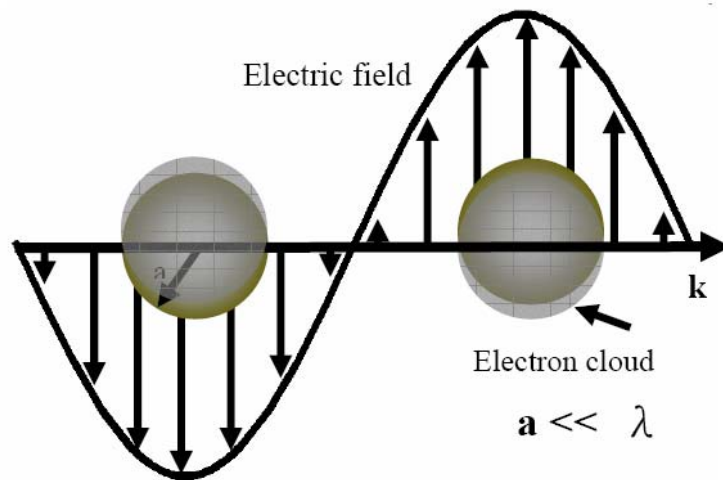


圖1-1-2 金屬奈米球受到外加電磁場作用下激發電漿子振盪示意圖。金屬球上導電電子團受到電場作用後，以球體為中心發生電偶極振盪現象。實際情況金屬球半徑 a 要比入射波波長 λ 要小許多。

在侷域性表面電漿共振的系統中，其表面電漿共振將會被侷限在此微小金屬結構附近，無法在介面上傳播。圖1-1-3 顯示各種不同形狀之金屬奈米結構的光學計算與模擬結果[11,12]，從這些結果可以明顯地看出侷域性表面電漿的共振模態與奈米金屬結構的大小及幾何形狀密切相關，同時也可以發現，由於侷域性表面電漿共振之電磁場被限制在一個微小的空間區域當中，其電磁場強度具有侷域增強的現象。

由於表面電漿之共振現象對表面結構、介面組成物質或金屬厚度等的變化非常敏感，我們可以經由控制奈米結構之幾何形狀、結構大小、材質、相對位置、週期性排列的方式，以及奈米結構周圍介電物質種類等加以操控[12]，使原本不透光的金屬可選擇性地穿透或吸收特定波長之光波，此一性質將可有效地應用在光電領域。

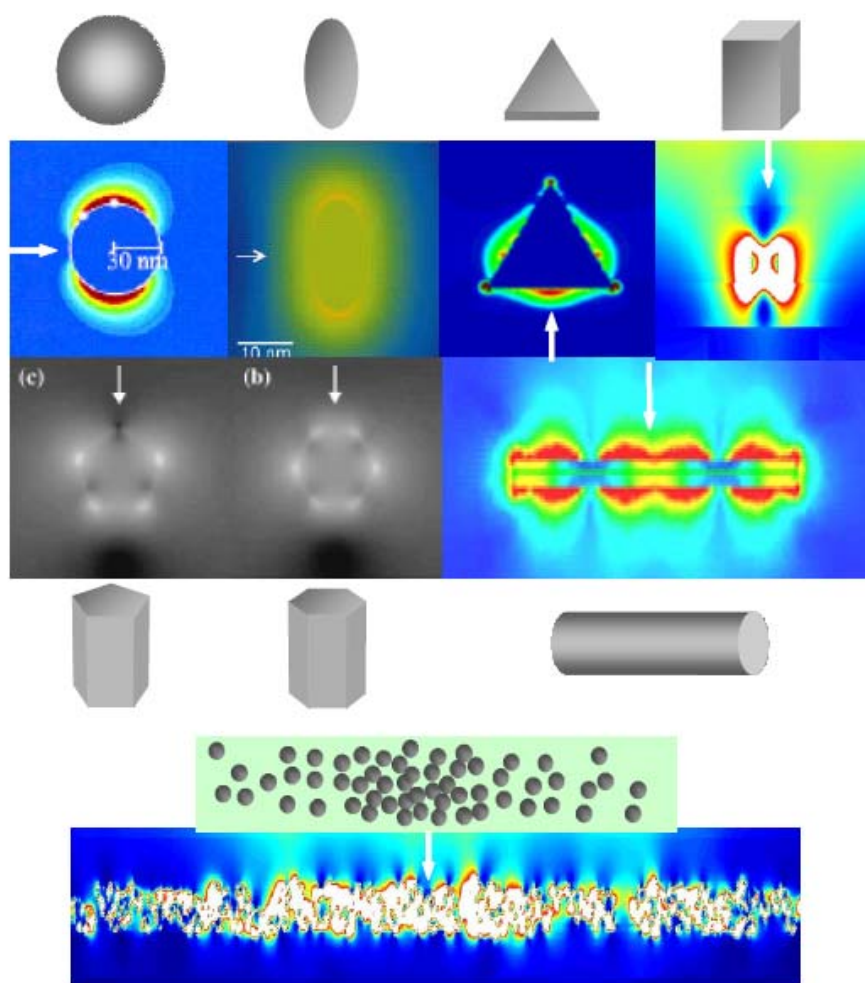


圖1-1-3 不同幾何形狀之奈米金屬結構其侷域性表面電漿共振之電場強度分佈圖。

在上面的介紹中我們得知，當特定波長的光照射到金屬表面或是金屬奈米結構時，將產生表面電漿共振，造成一個從表面到周圍介質呈指數函數逐漸消散的電磁場。而我們可以直接利用這個消散波，有效聚集被放射出來的光子，激發接近於金屬奈米材料的分子，藉由這個機制，提高其量子效率 (quantum yield) [10]。而本研究也將利用此性質，做進一步的研究與應用。

1-2、銀奈米材料表面電漿共振特性回顧

銀奈米材料的局域性表面電漿共振波長，會明顯受到奈米結構的形狀、大小以及厚度的不同而有所改變。P. V. Duyne研究團隊藉由nanosphere lithography的方式製備出不同大小、形狀、厚度的奈米結構並觀察其表面電漿共振波長的狀況，結果如圖1-2-1[13]。

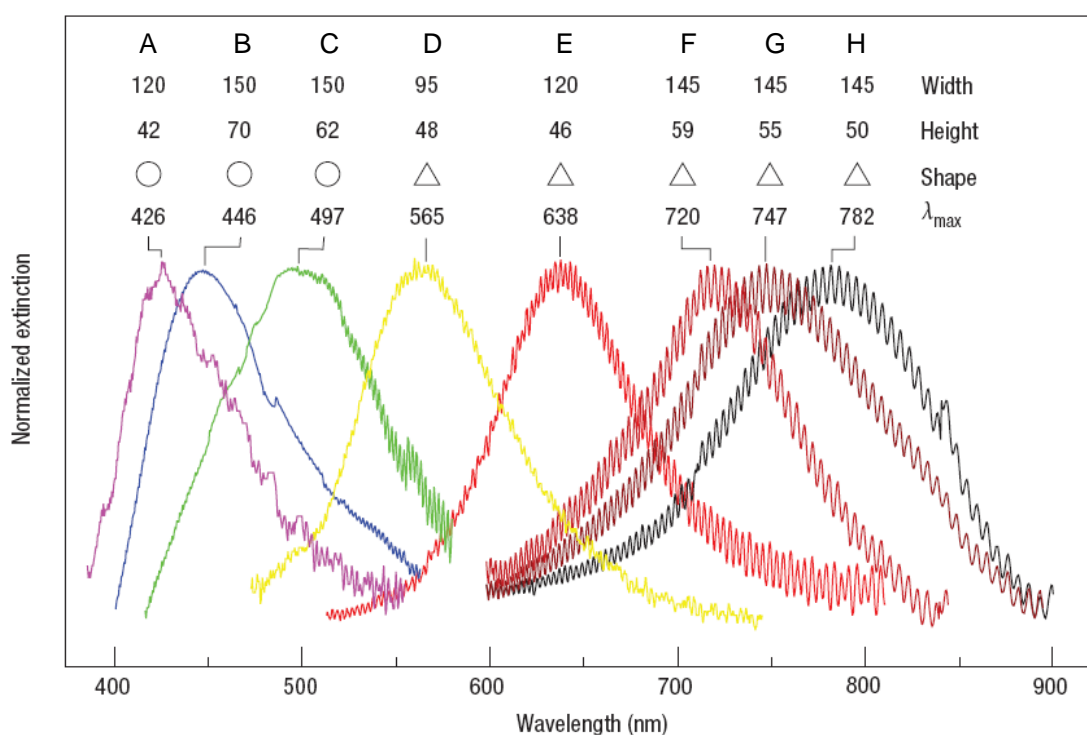


圖1-2-1銀奈米材料運用nanosphere lithography製備，大小形狀改變影響局域性表面電將共振波長之UV-vis測量結果。

觀察圖1-2-1，F-H可以發現銀奈米材料的形狀與大小固定，改變厚度（代號: b），分別為59nm、55nm以及50nm，會延長共振波長的位置 λ_{\max} 從720nm、747nm至782nm，符合 $\Delta\lambda_{\max} / \Delta b = -2$ 的關係；而另一變因為銀奈米材料之邊長，藉由觀察圖1-2-1，D、E、H，在厚度差異不大、

形狀幾乎一致的情況下，改變邊長（代號： a ）分別為95nm、120nm、145nm， λ_{\max} 會有紅位移的現象，符合 $\Delta\lambda_{\max} / \Delta a \approx 4$ 的關係；最後，銀奈米材料之形狀對於表面電漿共振波長也有很大的影響，三角形之奈米結構具有較長波長的共振波。

由以上實驗發現，材料的形狀、大小以及厚度對於奈米材料之局域性表面電將共振波長，有很敏銳的影響。在未來設計實驗時，是一研究的重點。



1-3、銀奈米材料發展回顧

金屬奈米材料的研究在電性、光學性質、磁性上有很多有別於金屬塊材的獨特性質，具有很大的應用潛力，因此在過去幾十年受到很大的關注。

經由控制金屬奈米材料的大小、形狀、組成、結晶方式等變因，金屬奈米材料本身的許多性質可以被改變。例如：白金的立方體 (cubic) 奈米結構，其 {100} 面特別喜歡吸引氫分子。而白金的巴克球 (Buckyball-shaped) 奈米結構在 {210} 面則與一氧化碳有很強的作用力 [14]。而在光學性質方面，金和銀等材料的表面電漿共振特性，已經被證實會受到相對尺寸 (aspect-ratios) 的改變而有很敏感的變化 [15,16]。

金屬奈米材料的研究主要有兩大發展方向，其一為利用物理蝕刻的方式，由大塊材切成小尺寸的材料的方式，以及利用化學合成製作出奈米等級的材料的方式。由於 top down 方式所需損耗大量的能源與資本，故針對 bottom up 方式的合成設計，許多科學家投入大量的研究。

從文獻蒐集中發現，銀奈米材料的三角形奈米薄片結構 (Nanoprisms) 在近紅外光波長範圍具有明顯的表面電漿共振波的特性，且以表面電漿共振材料而言，金與銀具相對高的穩定性。除此之外，藉由銀的表面電漿共振效應產生的消散電磁波其延伸長度與電場強度效果都較金來得好 [17]，因此本實驗針對銀奈米材料來做設計與研究。

而製作銀奈米材料三角形奈米薄片結構的方式，也有許多不同的製備方式。Chad A. Mirkin 及 George C. Schatz 在 Science 期刊 2001 年發表了一篇利用 UV-Vis 光合成 (photoinduced method) 銀奈米薄片結構的文章。其主要利用光反應合成銀奈米薄片，運用照光的時間的改變調控奈米結構，進而影響表面電漿共振的波長，並用 TEM 繞射鑑定其結晶結構 [18]；Younan Xia 在 Nano Letters 期刊 2003 年發表了一篇利用熱反應法 (thermal process) 在有機溶劑中製作銀奈米薄片的文章，同樣也用 TEM 繞射鑑定其結晶結構 [19]。

而在近幾年，有許多研究發現可以直接利用在室溫條件下以水為溶劑來反應，合成銀奈米薄片結構。如此的反應方式不但可以大幅簡化反應步驟，並且在水溶液下反應，對於環境破壞性較低。因此，本實驗在製作銀奈米薄片上，特別選用這種方式進行合成製備。我們主要參考了 Xuchuan Jiang 與 Qinghua Zeng 發表在 Nanotechnology 期刊 2006 年的文章中所使用的 Self-seeding coreduction hydrochemical method 去合成出在近紅外光波長範圍具有表面電漿共振波的銀奈米薄片 [20]。以及 John M. Kelly 在 Journal of Materials Chemistry 期刊 2007 年所發表的製備方式 [21]。

1-4、奈米薄片製備薄膜發展回顧

表面電漿材料因為具有在金屬表面蒐集激發的自由電子，有效放大入射電磁場的特性，所以現今成為光學應用方面很重要的方式。

而藉由奈米結構的幾何排列 (geometric) 以及規律性 (regularity) 可以達到控制表面電漿共振效應產生的從表面到周圍介質呈指數函數逐漸消散的電磁場強度。針對這個部份，有許多新的研究運用平板印刷術 (lithographic techniques) 以及製作圖案技術 (patterning techniques) 來針對這方面做研究[22,23]。然而這些方式的最大缺點是難以達到大面積的製備，因此改變策略，運用 bottom-up 的方式來製作奈米結構的規則排列是許多研究團隊在努力的方向。

在過去幾十年的研究中，研究方向主要有以下幾種，軟硬式模板法 (hard and soft templating)[24,25]，調控揮發方式 (evaporation-based) [26,27]，官能基修飾表面以達到自組裝排列 (self-assembly of ligand-protected) [28,29]，Langmuir-Blodgett (LB) assembly[30] 以及介面侷限法 (interfacial entrapment)[31,32,33]。以下我們針對這些方法來一一介紹。

調控揮發方式 (evaporation-based) 主要是運用物理揮發溶劑方式，使懸浮液中之非等尺寸 (anisometric) 奈米材料達到規則排列的方式。如圖1-4-1，為調控揮發方式成膜之示意圖[26]，a 為即將要沉降之奈米結構，b 為沉降線，當溶劑經由外在之平行流動的氮氣流帶走後，奈米結構在沉降線慢慢自我排列沉降，形成 d 的排列。而成長沿

著基材 c 慢慢形成，直到整個懸浮液 e 揮發完畢。此方法調控變因主要為沉降基材之斜度，氮氣流之大小及流向，溶液之濃度等等。

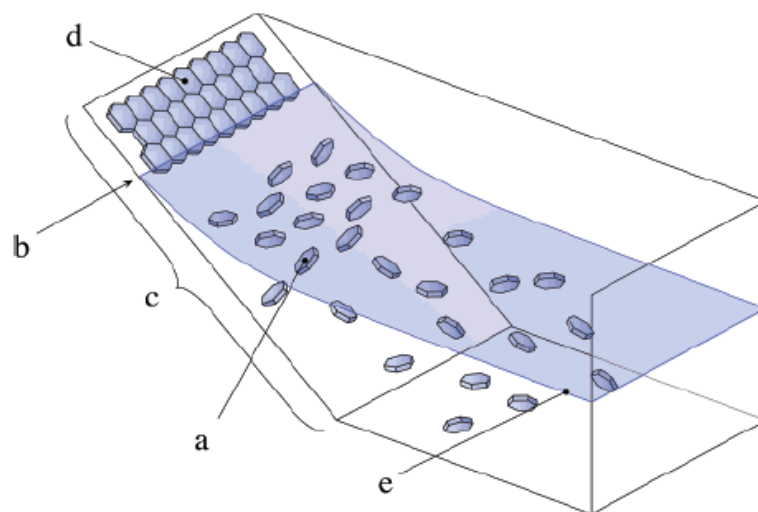


圖1-4-1 為調控揮發方式成膜之示意圖[26]。

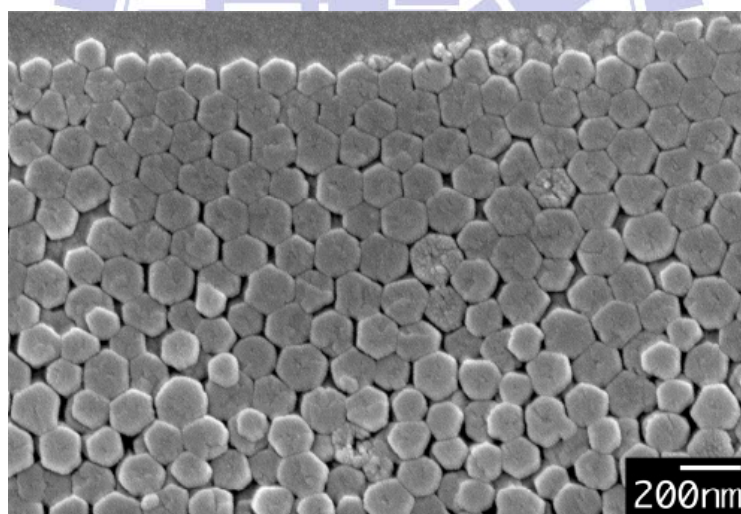


圖1-4-2 為六面體奈米結構運用調控揮發方式緊密排列的實驗結果[26]。

官能基修飾表面以達到自組裝排列 (self-assembly of ligand-protected) 主要是在奈米結構表面修飾具有大的立體空間之有機分子，運用空間安定作用 (steric stabilization)來達到奈米結構之間產

生固定距離，並加以規則排列在基材上。因為空間安定作用 (steric stabilization) 具有對於奈米結構表面電性較低的敏感性，對溶液中鹽類產生的影響也有較低的敏感性，同時可以在許多不同的溶劑中產生作用，因此在奈米材料的排列議題上，被許多科學家高度的重視[34,35]，如圖1-4-3為金奈米粒子運用不同官能基修飾表面以達到自組裝排列形成一維，二維或三維的結構[34]。圖1-4-4為運用官能基修飾表面以達到自組裝排列規則的銀奈米粒子 TEM 測量圖[36]。

然而，官能基修飾表面以達到自組裝排列的方式目前主要用在等向性 (isotropic) 奈米結構，或是基板的表面修飾上。對於非等向性的奈米結構，有不同表面能的考量因素，目前尚無突破性的發展。

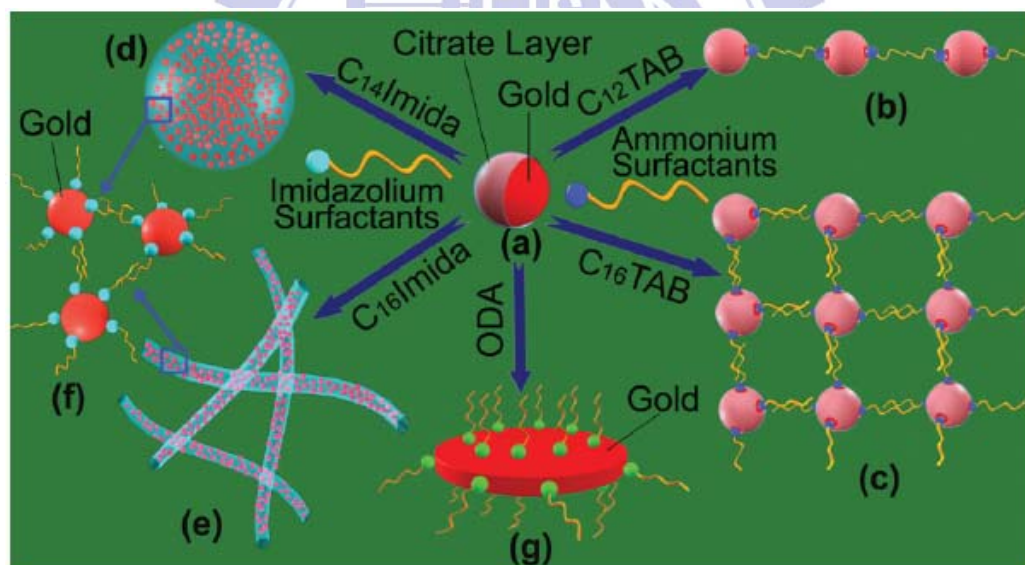


圖1-4-3 金奈米粒子運用不同官能基修飾表面以達到自組裝排列形成一維，二維或三維的結構 (a) 金奈米粒子被 citrate ions 保護而穩定 (b,c) 金奈米粒運用 ammonium surfactants 形成一維、二維自組裝結構 (d) 金奈米粒子形成球狀三維聚集 (e,f) 運用 imidazolium surfactants 使金奈米粒子聚集形成籠狀的三維結構 (g) 經由奈米粒子成長形成金

奈米薄 [34]。

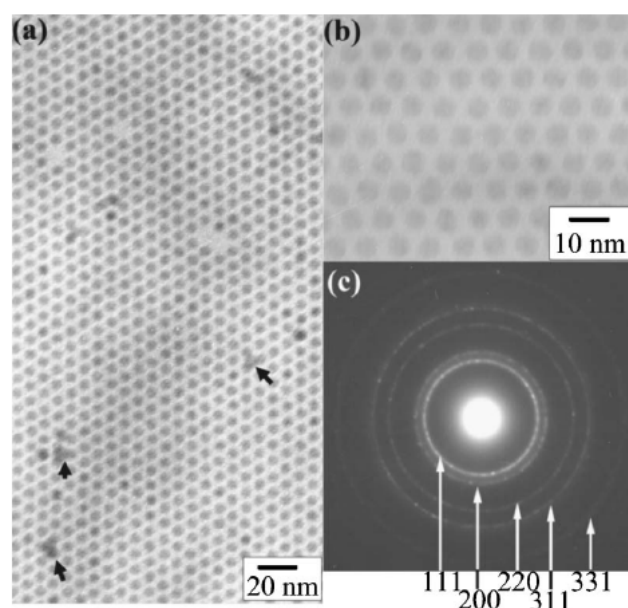


圖1-4-4 為運用官能基修飾表面以達到自組裝排列規則的銀奈米粒子 TEM測量圖 (a,b) 亮場 (bright-field) TEM圖 (c) 電子繞射圖 [36]。

Langmuir-Blodgett (LB) assembly是 Blodgett於 1935年發展出來的成膜技術，其成膜方法是將雙極性 (amphiphilic)分子散佈於亞相 (subphase)表面，透過機械力壓縮，可形成緊密規則的分子排列，再利用基板的插入抽出將液體表面的分子轉移到基板上，是製作單層或多層膜薄膜系統簡易而重要的方法，LB assembly具有可以精確控制膜厚，達單分子等級、可以形成均勻的二維結構、可依需求控制分子的排列位向以及組織架構等特性。

Peidong Yang 團隊在 Nature 雜誌2007年發表了運用LB assembly技術，大面積的規則排列出不同非等向性結構的銀奈米材料，如圖1-4-5，運用SEM觀察到不同多面體的銀奈米結構經由LB assembly形成

的超晶格 (superlattice)結構。並探討不同表面壓下形成的薄膜其表面電漿共振波的改變狀況，如圖1-4-6[30]。此研究對於LB assembly技術在非等向性奈米材料的二維排列，以及表面電漿共振的影響有很深入的研究與探討。其觀察到當表面壓提高時，會使增加在短波長範圍的表面電將共振，並強化共振強度。

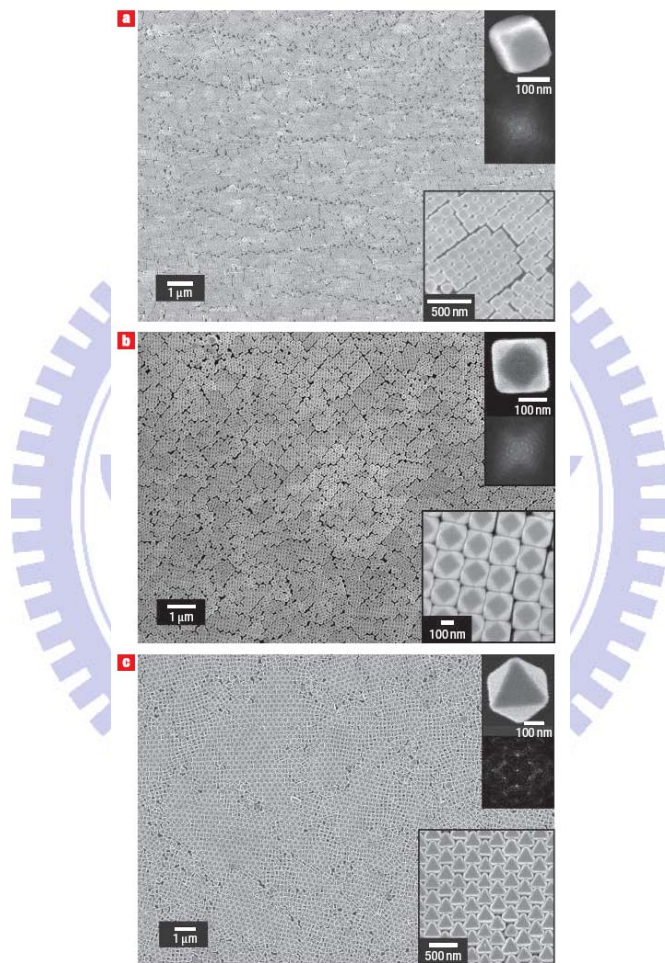


圖1-4-5 為運用SEM觀察到不同多面體的銀奈米結構經由LB assembly形成的超晶格 (superlattice)之單層膜結構。(a) cube (b) cuboctahedra (c) octahedra 銀奈米結構[30]。

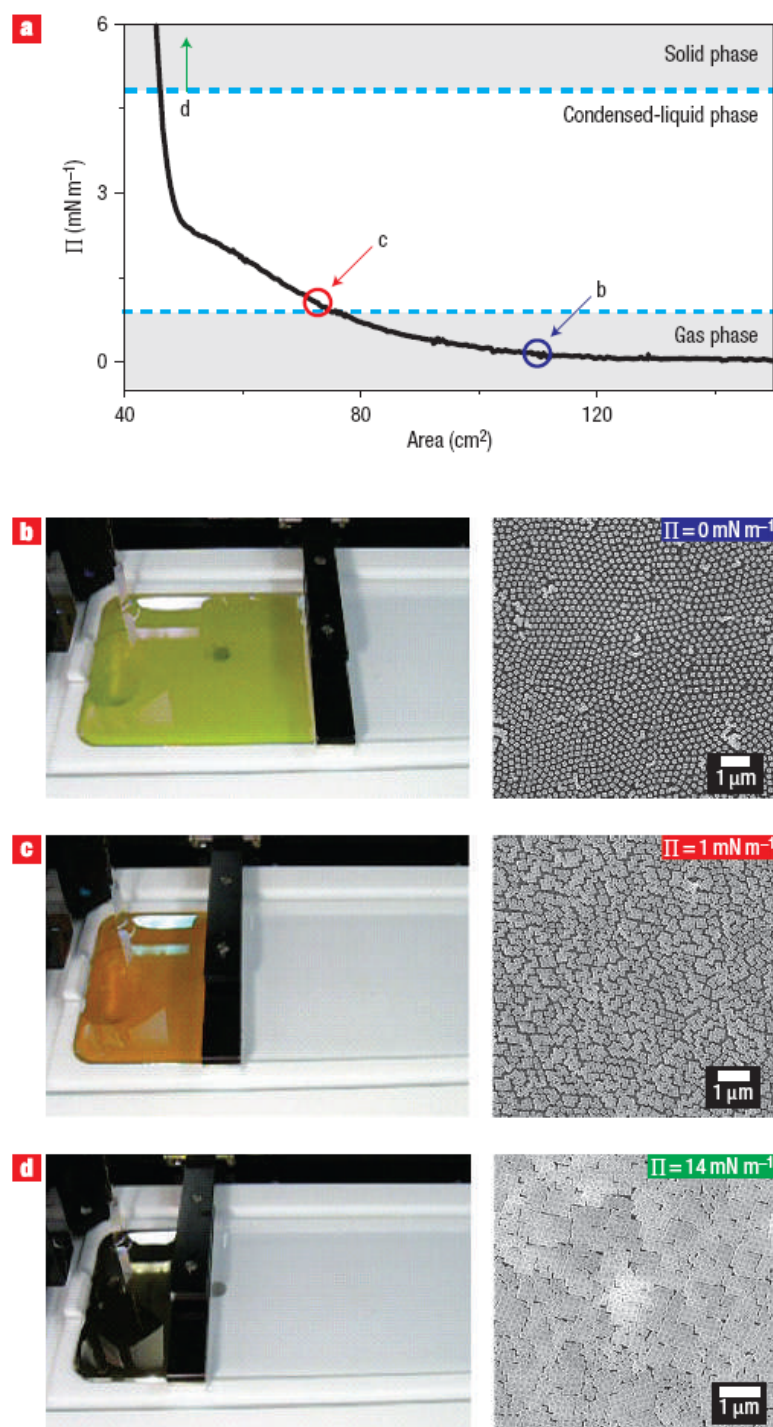


圖1-4-6 運用不同表面壓調控Cuboctahedra銀奈米材料之單層膜排列。並於後續討論其表面電漿共振效應之影響[30]。

介面侷限法 (interfacial entrapment) 是源於A. Kumar研究團隊

2002年發現在liquid/liquid的介面，可以藉由芳香族分子與金奈米粒子有強的鍵結力而形成自我組裝[37]。接著2004年H. Duan研究團隊針對親水或疏水的奈米材料分別在liquid/oil介面可以運用適當的有機分子局限其分布[38]。2005年S. W. Han研究團隊發現可用皇冠分子4'-aminobenzo-15-crown-5hydrotetrafluoroborate 來達到銀奈米非等向結構的自組裝排列[32]。其主要使用的原理是運用皇冠分子具有同時親水與親油的特性，可作為一個中間態可濕性 (intermediate wettability) 物質，同時皇冠分子上的官能基又與銀奈米材料有強的配位能力，如此，即可把銀奈米材料帶到油水介面，自組裝成二維排列的薄膜，如圖1-4-7、圖1-4-8。

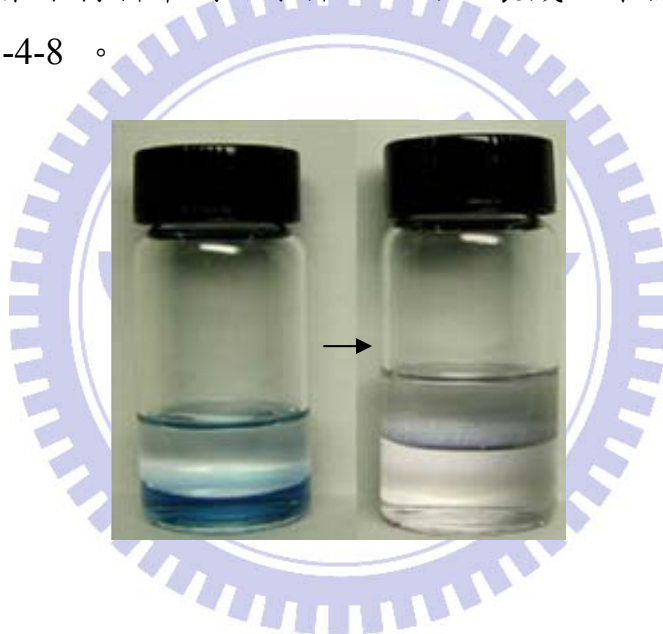


圖1-4-7 為ethyl acetate與水介面，加入4'-aminobenzo-15-crown-5hydrotetrafluoroborate 前 (左)後 (右)的狀況。加入皇冠分子後銀奈米材料集中到介面形成薄膜[32]。

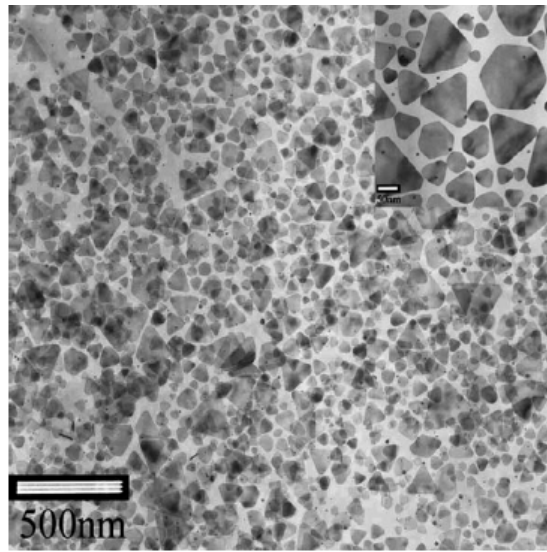


圖1-4-8 藉由TEM觀察到的介面侷限法形成的薄層[32]。



1-5、光伏特偵測器原件介紹

光伏特偵測器 (photodetector) 是一種能夠將光的信號轉換為電信號的半導體元件，具有光和半導體間交互作用的元件，這些元件提供了光源和偵測之效果，這種元件的工作原理和太陽能電池極為相似，兩者最大不同處為光伏特偵測器必須要在逆向偏壓下操作，反之太陽能電池則否。光伏特偵測器之工作機制包括三個步驟：(1)由入射光產生載子；(2)藉任何可能的電流增益設計，或是累增反應機制使載子傳輸；(3)使電流和外部電路產生交互作用，以提供訊號輸出[39]。

光伏特偵測器廣泛應用於紅外光感測器以及光纖通信的檢測器，在這些應用中，光伏特偵測器必須在所工作的波長中具有高靈敏度、高響應速度、和低雜訊的特色，另外光伏特偵測器之設計方向是輕薄短小，使用低壓、低電流、低雜訊，並且在工作條件下具有高度可靠性。在全無機材料領域中最常被設計用來做光伏特偵測器之半導體元件有：光導體 (photoconductors)、P/N接面光二極體 (photodiode detector)、P-I-N二極體和所謂累增式光二極體 (avalanche photodiode) 等，其中光導體和累增式光二極體有增益 (gain)放大的機制之優點，P/N接面光二極體和 P-I-N二極體沒有放大增益的效果但是具有較大的頻寬 (bandwidth)之特色[39]。

光伏特偵測器之量子效率 (quantum efficiency)定義為：

$$\eta = \frac{I_{ph}/q}{P_{inc}/h\nu} = \frac{I_{ph}}{q} \frac{h\nu}{P_{inc}}$$

其中 I_{ph} 是由電子和電洞對所產生之光電流， P_{inc} 是入射光伏特偵測器之功率， q 為單位電量， h 為Planck's constant， ν 為半導體材料之頻率 (frequency)。至於外部量子效率 (External quantum efficiency)則和半導體材料之吸收常數 (absorption coefficient)以及厚度息息相關。即表示為：

$$\eta_{ext} \propto (1 - e^{-\alpha a})$$

α 是半導體材料之吸收常數， a 為其主動反應層之厚度，如圖1-5-1為不同半導體材料的光吸收係數 α 對波長的關係，在吸收係數越大的材料中，製作光伏特偵測器往往可以得到較高特定波長的量子效率 [39]。

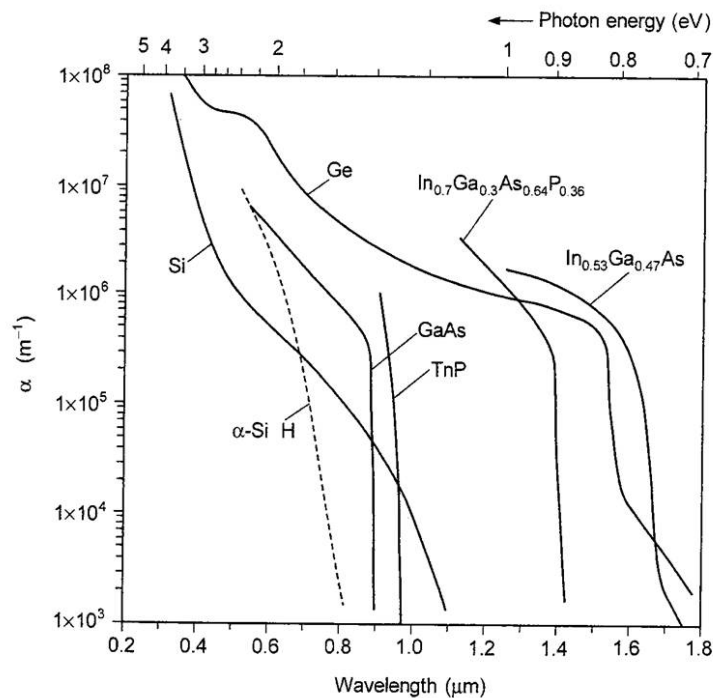


圖1-5-1 為不同半導體材料的光吸收係數 α 對入射波長的關係 [39]。

另外，光偵測器之響應度 (Responsivity) 定義為：

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{inc}} (A/W)$$

依據圖1-5-1 得知光伏特偵測器之量子效率是和材料本身在不同波長下有不同之吸收率有關，導致光伏特偵測器之響應度曲線如圖1-5-2 所示，在較短波長區域內，光只入射到半導體材料之表面位置，因此光伏特偵測器之響應度比較差。而在長波長區段，波長大於半導體材料之能代間隙（即 $h\nu > E_g$ ）時，不論其量子效率或者是偵檢器之響應度相對的都比較差[39]。

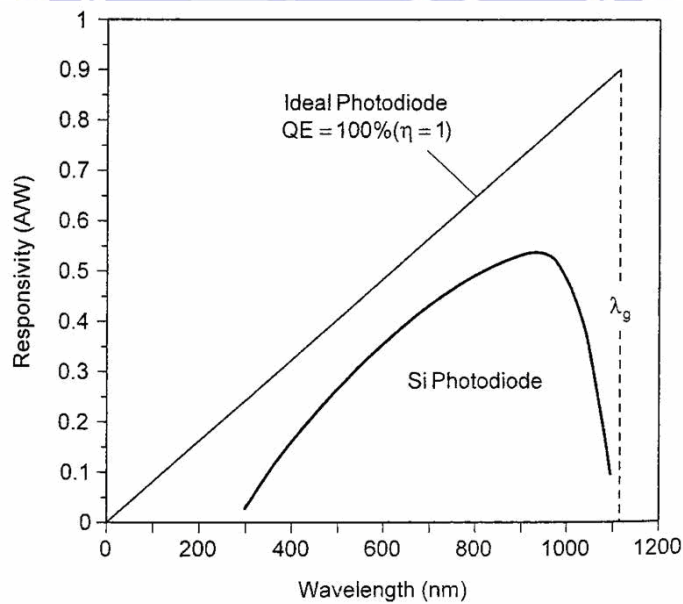


圖1-5-2 為光伏特偵測器響應度對入射波長之關係[39]。

有關於光伏特偵測器更詳細的介紹可以藉由閱讀劉博文先生編著

的《光電元件導論》[39]，以及 B. G. Streetman與 S. Banerjee原著，吳孟奇、洪勝富、連振炘、襲正翻譯，東華書局出版的《半導體元件》一書[40]。



1-6、高分子-無機奈米材料光伏特原件回顧

無機材料製備光電元件已經行之有年，然而運用有機材料取代無機材料以達到簡化製程，大面積極低溫製作、降低成本、具可繞性等性質是許多現今研究團隊所致力的目標。而本實驗室主要以導電高分子為基本組成來針對光伏特原件做相關的研究。

目前有機共軛高分子運用在光電元件上通常使用混參方式將電子予體與電子受體以適當比例混參，以達到有效分離電子電洞並防止其再結合。通常電子予體及電子受體皆需分別對電洞及電子有高遷移率。除此之外，電子電洞之遷移率亦必須保持平衡，以防止空間電荷效應產生。圖1-6-1 為目前常應用在分子光電元件的共軛高分子材料以及碳六十衍生物 (PCBM)之結構。

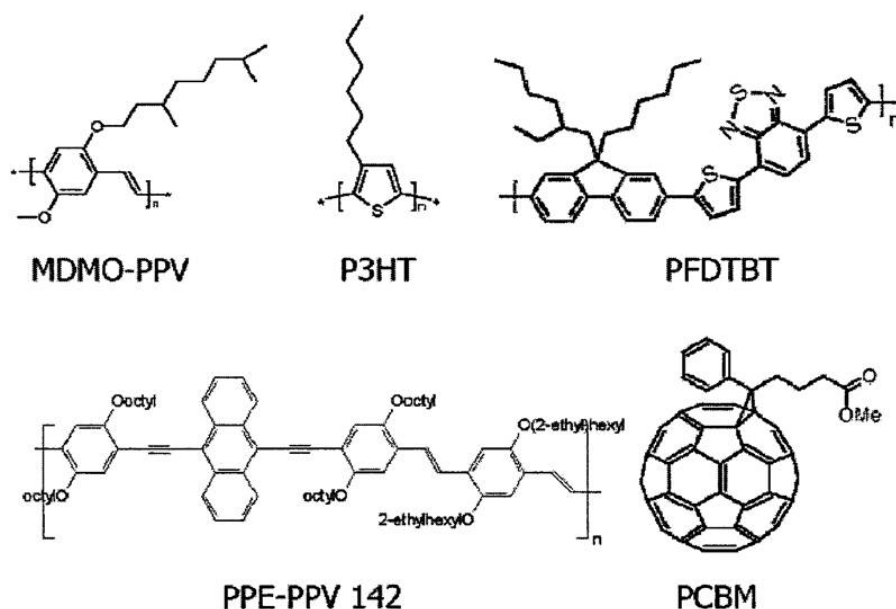


圖1-6-1 不同共軛高分子材料以及碳六十衍生物 (PCBM)之結構。

除此之外，許多研究團隊亦針對共軛高分子結構做結構上的設計與改良以達到不同之吸收波長 [41,42,43]，如圖1-6-2。

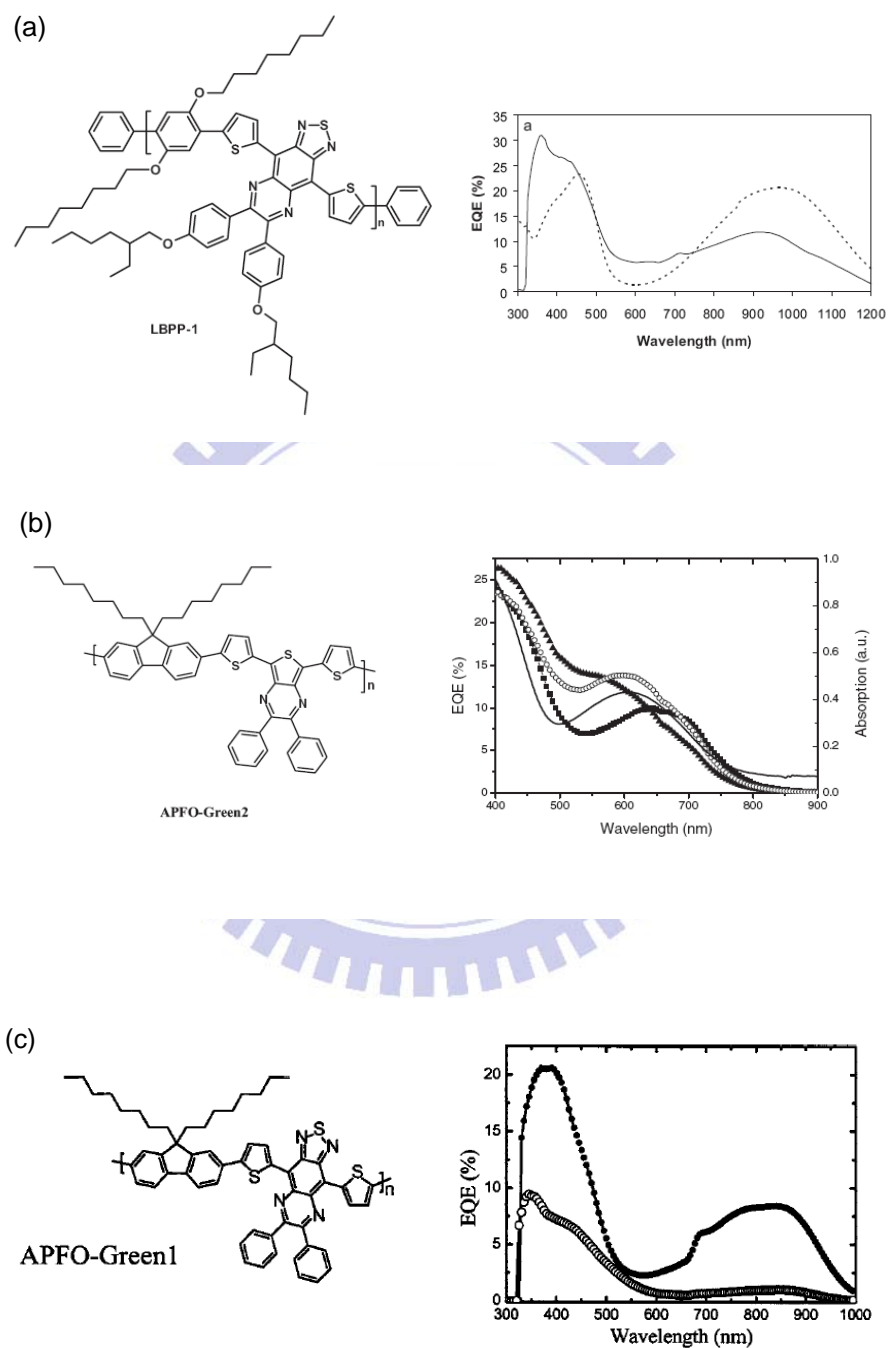


圖1-6-2 (a) 左圖為LBPP-1之化學結構。右圖為LBPP-1/PCBM比例

1:4 下，量測 External quantum efficiency (實線)以及 UV 吸收 (虛線)結果。(b) 左圖為 APFO-Green2 之化學結構。右圖為 APFO-Green2/PCBM 比例 1:4 下，量測 External quantum efficiency不同厚度的結果。Active layer分別為厚度120nm (■)，120nm (○)，80nm (▲)，同時也顯示APFO-Green2之UV吸收 (實線)。(c) 左圖為APFO-Green1之結構，右圖為 APFO-Green1/PCBM比例 1:4 下 (○)以及APFO-Green1/BTPF (●)比例1:4下，量測 External quantum efficiency的曲線 [41,42,43]。

